



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

Maru et al
09/955,432
Sept. 19, 2001

(703)205-8000
0171-07840
4044

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 8月23日

出願番号

Application Number:

特願2001-252268

出願人

Applicant(s):

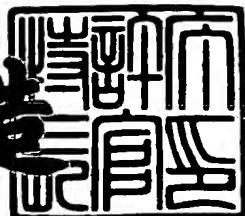
日清紡績株式会社

出願人
日清紡績株式会社
代表者
馬川耕造
印

2001年 9月12日

特許長官
Commissioner,
Japan Patent Office

馬川耕造



出証番号 出証特2001-3084144

【書類名】 特許願
【整理番号】 13286
【提出日】 平成13年 8月23日
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内
【氏名】 圓尾 龍哉
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内
【氏名】 吉田 浩
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内
【氏名】 佐藤 貴哉
【特許出願人】
【識別番号】 000004374
【氏名又は名称】 日清紡績株式会社
【代理人】
【識別番号】 100079304
【弁理士】
【氏名又は名称】 小島 隆司
【選任した代理人】
【識別番号】 100103595
【弁理士】
【氏名又は名称】 西川 裕子

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-282968

【出願日】 平成12年 9月19日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-359192

【出願日】 平成12年11月27日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-122164

【出願日】 平成13年 4月20日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704480

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 イオン導電性組成物、ゲル電解質、及び非水電解質電池並びに電気二重層キャパシタ

【特許請求の範囲】

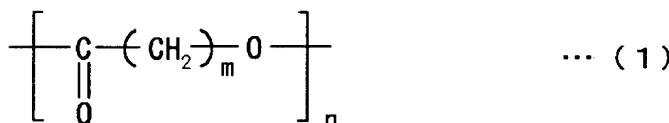
【請求項1】 イオン導電性塩とこのイオン導電性塩を溶解可能な溶媒とを含む電解質溶液と、下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲である熱可塑性樹脂とを含むことを特徴とするイオン導電性組成物。

【数1】

$$\text{膨潤率} (\%) = \frac{20^{\circ}\text{C} \text{で電解質溶液に24時間浸漬した後の膨潤熱可塑性樹脂の重量 (g)}}{20^{\circ}\text{C} \text{で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の重量 (g)}} \times 100$$

【請求項2】 上記熱可塑性樹脂が、下記一般式(1)で示される単位を含むものである請求項1記載のイオン導電性組成物。

【化1】



(式中、mは3～5、nは5以上の数を示す。)

【請求項3】 上記熱可塑性樹脂が、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物と鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を熱可塑性樹脂全体に対して1～100重量%含むものである請求項1又は2記載のイオン導電性組成物。

【請求項4】 上記ポリオール化合物が、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、又はこれらの混合物である請求項3記載のイオン導電性組成物。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂を成形した後、電解質溶液に浸漬し、膨潤させてなることを特徴とするゲル電解質。

【請求項6】 交流インピーダンス法による25℃でのイオン導電率 σ_1 (S/cm)と-10℃でのイオン導電率 σ_2 (S/cm)との比(σ_1/σ_2)が1~10である請求項5記載のゲル電解質。

【請求項7】 正極と、負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む非水電解質電池において、上記正極及び負極のいずれか一方として、請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分とする正極用バインダー組成物を正極集電体上に塗布してなる正極、又は請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂と負極活物質とを主成分とする負極用バインダー組成物を負極集電体上に塗布してなる負極を用いたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項8】 正極と、負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む非水電解質電池において、上記正極として請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分とする正極用バインダー組成物を正極集電体上に塗布してなる正極を用いると共に、上記負極として請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂と負極活物質とを主成分とする負極用バインダー組成物を負極集電体上に塗布してなる負極を用いたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項9】 それぞれ集電体上に熱可塑性樹脂と活物質とを主成分とするバインダー組成物を塗布してなる正極及び負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む非水電解質電池において、上記バインダー組成物に含まれる熱可塑性樹脂の1~20重量%が、請求項1記載の熱可塑性樹脂であり、且つ電解質溶液の凝固点より低いガラス転移温度を有する熱可塑性樹脂であることを特徴とする非水電解質電池。

【請求項10】 電解質溶液の凝固点より低いガラス転移温度を有する熱可塑性樹脂が、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物と鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂であることを特徴とする請求項9記載の非水電解質電池。

【請求項11】 上記セパレータとしてセパレータ基材に電解質溶液を含浸させてなるセパレータを用いた請求項7乃至10のいずれか1項記載の非水電解

質電池。

【請求項12】 上記セパレータとして請求項5又は6記載のゲル電解質を用いた請求項7乃至10のいずれか1項記載の非水電解質電池。

【請求項13】 一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、上記一対の分極性電極のいずれか一方又は両方として請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂と活性炭とを主成分とする分極性電極用バインダー組成物を集電体上に塗布してなる分極性電極を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項14】 それぞれ集電体上に熱可塑性樹脂と活性炭とを主成分とする分極性電極用バインダー組成物を塗布してなる一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、上記バインダー組成物に含まれる熱可塑性樹脂の1~20重量%が、請求項1記載の熱可塑性樹脂であり、且つ電解質溶液の凝固点より低いガラス転移温度を有する熱可塑性樹脂であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項15】 電解質溶液の凝固点より低いガラス転移温度を有する熱可塑性樹脂が、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物と鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂であることを特徴とする請求項14記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項16】 上記セパレータとしてセパレータ基材に電解質溶液を含浸させてなるセパレータを用いた請求項13、14又は15記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項17】 上記セパレータとして請求項5又は6記載のゲル電解質を用いた請求項13、14又は15記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、イオン導電性組成物、ゲル電解質、及び非水電解質電池並びに電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

従来、リチウムイオン二次電池、及び電気二重層キャパシタに使用される電極用バインダーポリマーには、活物質との結着力、金属箔集電体との高い密着性、及び強度等の諸特性が必要とされる。また、イオン導電性組成物には、高いイオン導電性を有し、非水電解質溶液に対して電気化学的に安定であり、電解質溶液へ溶出しないこと、更に、集電体上に塗布することにより電極膜を形成する場合には、何らかの溶媒に容易に可溶であること等の諸特性が必要とされる。

【0003】

この場合、イオン導電性組成物におけるイオン導電性は電池の内部抵抗への影響が大きく、特にリチウムイオン二次電池においては大電流放電特性の向上、ロスの低減を達成すべく内部抵抗は極力小さいことが求められている。

【0004】

しかしながら、上記の必要とされる特性を全て具備することは非常に困難であり、やむなくポリフッ化ビニリデン（P V D F）樹脂等のフッ素系ポリマーが一般的に使用されている（特開平4-249860号公報等）。

【0005】

このようなポリフッ化ビニリデン（P V D F）樹脂等のフッ素系ポリマーは、耐極性溶剤性には優れているが、イオン導電性、活物質の結着性、金属集電体面への密着性に劣るという問題がある。この場合、ポリフッ化ビニリデン樹脂が、イオン導電性に乏しい原因としては、電解質溶液に対する膨潤率が低いことが挙げられる。

【0006】

このため、加熱、紫外線、電子線、 γ 線等に反応するウレタン結合、ウレア結合、エポキシ基、アミド基、イミド基を含有する化合物、アクリル化合物、（メタ）アクリロイル化合物、アリル化合物、ビニル化合物のプレポリマー、オリゴマー、モノマー等を含む反応硬化型バインダーが提案されている（特開平10-21927号公報、特開平10-255806号公報）。これらの反応硬化型バインダーを用いることによれば、ポリオキシエチレン鎖等の構造を導入することによって電解質溶液に対する膨潤率が高くなり、イオン導電性を向上させること

ができるものである。

【0007】

しかしながら、上記反応硬化型バインダーを使用した電極板の製造方法は、活物質と反応硬化型バインダーを必須成分として含有する組成物を金属箔集電体に塗布し、この金属箔集電体に塗布した組成物中のバインダーを塗布後、加熱、紫外線、電子線、 γ 線等により反応硬化させて、硬化状態の活物質層を形成するものであるが、硬化反応が不均一であるため、反応条件によっては、活物質層がひびわれてしまったり、反応が低分子量の状態で止まってしまい、結着性が低下する場合がある。また、反応に要する時間が長くかかりすぎてしまったり、更に、反応触媒、反応開始剤、未反応のプレポリマー、オリゴマー、モノマー等が活物質層中に残ってしまうという問題がある。

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、適正な膨潤率と常温及び低温下での高いイオン導電性を有するイオン導電性組成物、セパレータとして好適なゲル電解質、及び活物質との結着性、集電体との密着性に優れた電極用バインダー組成物を用いて組み立てた高性能な非水電解質電池、並びに電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため銳意検討を重ねた結果、非水電解質電池及び電気二重層キャパシタの電極用バインダー組成物、イオン導電性組成物に用いる熱可塑性樹脂の電解質溶液に対する膨潤率を150～800重量%の適正な範囲に制御することにより、高いイオン導電性を有し、電池の内部抵抗を下げることができるセパレータと、活物質又は活性炭等との接着性及び集電体との密着性に優れた電極が得られ、これらを用いて組み立てることにより、組み立て工程及び繰り返し充放電時に、電極からのバインダー組成物の脱落、活物質（活性炭）層の集電体からの剥離、ひび割れが生じることがなく、優れた放電負荷特性を有する高性能な非水電解質電池及び電気二重層キャパシタが得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0010】

即ち、本発明は、下記のイオン導電性組成物、ゲル電解質膜、及び非水電解質電池並びに電気二重層キャパシタを提供する。

請求項1：

イオン導電性塩とこのイオン導電性塩を溶解可能な溶媒とを含む電解質溶液と、下記式から求めた膨潤率が150～800重量%の範囲である熱可塑性樹脂とを含むことを特徴とするイオン導電性組成物。

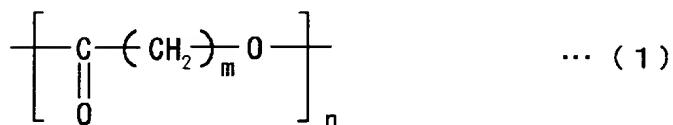
【数2】

$$\text{膨潤率} (\%) = \frac{20^{\circ}\text{C} \text{で電解質溶液に24時間浸漬した後の膨潤熱可塑性樹脂の重量 (g)}}{20^{\circ}\text{C} \text{で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の重量 (g)}} \times 100$$

請求項2：

上記熱可塑性樹脂が、下記一般式(1)で示される単位を含むものである請求項1記載のイオン導電性組成物。

【化2】



(式中、mは3～5、nは5以上の数を示す。)

請求項3：

上記熱可塑性樹脂が、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物と鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を熱可塑性樹脂全体に対して1～100重量%含むものである請求項1又は2記載のイオン導電性組成物。

請求項4：

上記ポリオール化合物が、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、又はこれらの混合物である請求項3記載のイオン導電性組成物。

請求項5：

請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂を成形した後、電解質溶液に浸漬し、膨潤させてなることを特徴とするゲル電解質。

請求項6：

交流インピーダンス法による25°Cでのイオン導電率 σ_1 (S/cm) と-10°Cでのイオン導電率 σ_2 (S/cm)との比 (σ_1/σ_2) が1~10である請求項5記載のゲル電解質。

請求項7：

正極と、負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む非水電解質電池において、上記正極及び負極のいずれか一方として、請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分とする正極用バインダー組成物を正極集電体上に塗布してなる正極、又は請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂と負極活物質とを主成分とする負極用バインダー組成物を負極集電体上に塗布してなる負極を用いたことを特徴とする非水電解質電池。

請求項8：

正極と、負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む非水電解質電池において、上記正極として請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分とする正極用バインダー組成物を正極集電体上に塗布してなる正極を用いると共に、上記負極として請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂と負極活物質とを主成分とする負極用バインダー組成物を負極集電体上に塗布してなる負極を用いたことを特徴とする非水電解質電池。

請求項9：

それぞれ集電体上に熱可塑性樹脂と活物質とを主成分とするバインダー組成物を塗布してなる正極及び負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む非水電解質電池において、上記バインダー組成物に含まれる熱可塑性樹脂の1~20重量%が、請求項1記載の熱可塑性樹脂であり、且つ電解質溶液の凝固点より低いガラス転移温度を有する熱可塑性樹脂であることを特徴とする非水電解質電池。

請求項10：

電解質溶液の凝固点より低いガラス転移温度を有する熱可塑性樹脂が、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物と鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂であることを特徴とする請求項9記載の非水電解質電池。

請求項11：

上記セパレータとしてセパレータ基材に電解質溶液を含浸させてなるセパレータを用いた請求項7乃至10のいずれか1項記載の非水電解質電池。

請求項12：

上記セパレータとして請求項5又は6記載のゲル電解質を用いた請求項7乃至10のいずれか1項記載の非水電解質電池。

請求項13：

一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、上記一対の分極性電極のいずれか一方又は両方として請求項1乃至4のいずれか1項記載の熱可塑性樹脂と活性炭とを主成分とする分極性電極用バインダー組成物を集電体上に塗布してなる分極性電極を用いたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

請求項14：

それぞれ集電体上に熱可塑性樹脂と活性炭とを主成分とする分極性電極用バインダー組成物を塗布してなる一対の分極性電極と、これら分極性電極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とを含む電気二重層キャパシタにおいて、上記バインダー組成物に含まれる熱可塑性樹脂の1～20重量%が、請求項1記載の熱可塑性樹脂であり、且つ電解質溶液の凝固点より低いガラス転移温度を有する熱可塑性樹脂であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

請求項15：

電解質溶液の凝固点より低いガラス転移温度を有する熱可塑性樹脂が、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物と鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂であることを特徴とする請求項14記載の電気二重層キャパシタ。

請求項16：

上記セパレータとしてセパレータ基材に電解質溶液を含浸させてなるセパレータを用いた請求項13、14又は15記載の電気二重層キャパシタ。

請求項17：

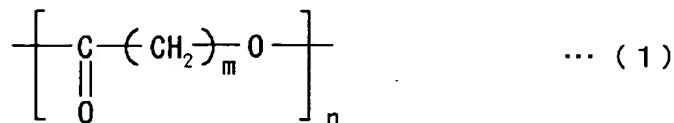
上記セパレータとして請求項5又は6記載のゲル電解質を用いた請求項13、14又は15記載の電気二重層キャパシタ。

【0011】

本発明によれば、熱可塑性樹脂、特に下記一般式(1)で示されるポリエステル単位を含む熱可塑性樹脂、中でもポリオール化合物とポリイソシアネート化合物と鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることにより、電解質溶液と相互作用するセグメントの含有比率が適當であるため、電解質溶液に対する膨潤率を150～800重量%の適正な範囲内に制御することができ、活物質又は活性炭等との結着性が高く、このためバインダー量を低減することができると共に、電解質溶液に膨潤時、高いイオン導電性を付与し得、電池の内部抵抗を下げることができる。また、集電体への高い密着性を有するバインダーポリマーが得られること、この場合、特に、熱可塑性樹脂として熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることにより、樹脂自体の水分含有率を極端に下げることができ、この熱可塑性ポリウレタン系樹脂は可撓性に富む樹脂であるため、電極用バインダーポリマー及びイオン導電性組成物として用いた場合、可撓性に優れた電極やゲル電解質を作製することができると共に、常温及び低温下での優れたイオン導電性を備え、内部抵抗を下げることができ、容易にフィルム状に成形可能なイオン導電性組成物が得られ、組み立て工程及び繰り返し充放電時に、電極からのバインダー組成物の脱落、活物質(活性炭)層の集電体からの剥離、ひび割れが生じることがなく、優れた放電負荷特性を有する非水電解質電池及び電気二重層キャパシタが得られるものである。

【0012】

【化3】



(式中、mは3~5、nは5以上の数を示す。)

【0013】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

本発明のイオン導電性組成物は、イオン導電性塩とこのイオン導電性塩を溶解可能な溶媒とを含む電解質溶液と、この電解質溶液を吸収することによる膨潤率が150~800重量%の範囲である熱可塑性樹脂とを含むものである。

【0014】

ここで、上記電解質溶液を構成するイオン導電性塩としては、特に制限されないが、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池の場合には、例えばLiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiSbF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃COO、NaClO₄、NaBF₄、NaSCN、KBF₄、Mg(C₁O₄)₂、Mg(BF₄)₂、(C₄H₉)₄NBF₄、(C₂H₅)₄NBF₄、(C₄H₉)₄NC₁O₄、LiN(CF₃SO₂)₂、(C₂H₅)₄NPF₆などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0015】

また、電気二重層キャパシタの場合には、通常電気二重層キャパシタに用いられるイオン導電性塩を用いることができるが、特に一般式： $R^1R^2R^3R^4N^+$ 又は $R^1R^2R^3R^4P^+$ （但し、R¹~R⁴は互いに同一又は異なってもよい炭素数1~10のアルキル基である）等で示される第4級オニウムカチオンと、BF₄⁻、N(CF₃SO₂)₂⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻等のアニオンとを組み合せた塩が好ましい。

【0016】

具体的には、(C₂H₅)₄PBF₄、(C₃H₇)₄PBF₄、(C₄H₉)₄PBF₄、(C₆H₁₃)₄PBF₄、(C₄H₉)₃CH₃PBF₄、(C₂H₅)₃(Ph-CH₂)PBF₄（Phはフェニル基を示す）、(C₂H₅)₄PPF₆、(C₂H₅)PCF₃SO₂、(C₂H₅)₄NBF₄、(C₄H₉)₄NBF₄、(C₆H₁₃)₄NBF₄、(C₂H₅)₆NPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0017】

上記イオン導電性塩を溶解することができる溶媒としては、ジブチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-エトキシメトキシエタン、メチルジグライム、メチルトリグライム、メチルテトラグライム、エチルグライム、エチルジグライム、ブチルジグライム等、グリコールエーテル類（エチルセルソルブ、エチルカルビトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルビトール等）などの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサン等の複素環式エーテル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン等のブチロラクトン類、その他電気化学素子に一般に使用される溶剤であるアミド溶剤（N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等）、カーボネート溶剤（ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネート等）、イミダゾリジノン溶剤（1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）などが挙げられ、これらの溶媒の中から1種を単独で又は2種以上を混合して用いることもできる。

【0018】

この場合、本発明の電解質溶液の溶媒中のイオン導電性塩の濃度は0. 5~3. 0 mol/L、好ましくは0. 7~2. 2 mol/Lである。

【0019】

上記熱可塑性樹脂は、下記式から求めた膨潤率が150~800重量%の範囲であり、好ましくは250~500重量%、より好ましくは250~400重量%である。膨潤率が小さすぎるとイオン導電性組成物のイオン導電性が低くなり、一方、大きすぎると電解質溶液に膨潤時に活性物質又は活性炭等との結着性が劣り、集電体面への密着性が低下し、組立て時や繰り返し充放電時に集電体から電極バインダー組成物が剥離してしまう。

【0020】

本発明における膨潤率の具体的な測定方法は、所定の大きさのフィルム状に成

形した熱可塑性樹脂フィルムの重量を測定し、この熱可塑性樹脂フィルムを20°Cで24時間イオン導電性塩と溶媒とからなる電解質溶液に浸漬した後、熱可塑性樹脂フィルムを電解質溶液から取り出し、このフィルムを濾紙に挟んで表面に付着した電解質溶液を取り除き、電解質溶液を吸収して膨潤した状態の熱可塑性樹脂の重量を測定し、これらの結果から下記式より膨潤率を算出するものである

【0021】

【数3】

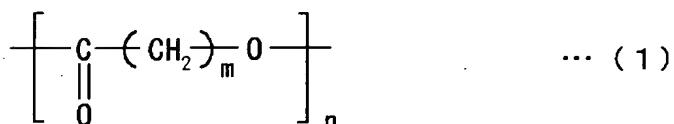
$$\text{膨潤率} (\%) = \frac{20^{\circ}\text{C} \text{で電解質溶液に24時間浸漬した後の膨潤熱可塑性樹脂の重量 (g)}}{20^{\circ}\text{C} \text{で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の重量 (g)}} \times 100$$

【0022】

このような熱可塑性樹脂としては、下記一般式(1)で示される単位を含むものを用いることが好ましい。

【0023】

【化4】



【0024】

上記式(1)中、mは3～5の数を示し、特に5であることが好ましい。nは5以上、好ましくは10以上、より好ましくは15以上であることが好ましい。この場合、nの上限値は特に制限されないが、1000以下であることが好ましい。nが小さすぎると上記一般式(1)で示されるポリエステル単位を導入したことによる効果が小さくなってしまう場合がある。

【0025】

このような上記一般式(1)で示される単位は、γ-アブチロラクトン、δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン等の環状エステル(ラクトン)を開環重合す

ることにより得ることができる。また、アルキル基を側鎖を持つ環状エステル（ラクトン）を開環重合させたものを用いることもできる。本発明においては、特に上記一般式（1）において $m=5$ である ε -カプロラクトンを開環重合させて得られるポリカプロラクトンセグメントを有する熱可塑性樹脂が好ましい。

【0026】

上記一般式（1）で示される単位以外のセグメントが含有された高分子化合物の熱可塑性樹脂を用いることができる。この場合、（1）のセグメントは40～100モル%、好ましくは70～100モル%であり、（1）の成分が多いほどよい。

【0027】

本発明の熱可塑性樹脂としては、特に、（A）ポリオール化合物と、（B）ポリイソシアネート化合物と、（C）鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることができる。このポリウレタン系樹脂は、他の熱可塑性樹脂と混合して用いることもできる。その場合は、熱可塑性樹脂全体に対して1～100重量%の範囲で使用できる。熱可塑性樹脂全体に対しての添加量が少量の場合にも、常温及び低温下において高いイオン導電性を付与することが可能である。

【0028】

この場合、熱可塑性ポリウレタン系樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素含有ポリマー、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、（スチレン）ブタジエンゴム等の合成ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0029】

なお、本発明において、熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ウレタン結合を有するポリウレタン系樹脂以外にも、ウレタン結合とウレア結合を有するポリウレタンウレア樹脂も含まれる。

【0030】

上記(A)成分のポリオール化合物としては、下記(i)～(vi)の化合物の脱水反応又は脱アルコール反応によって得られるものが好ましく、特にポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、又はこれらの混合物を用いることが好ましい。

(i) 一種以上の環状エステル(ラクトン)の開環重合で得られるポリエステルポリオール、

(i i) 上記環状エステル(ラクトン)の開環重合で得られるポリエステルポリオールと、カルボン酸と、二価の脂肪族アルコール、カーボネート化合物、ポリカーボネートポリオール及びポリエーテルポリオールから選ばれる化合物とを各々一種以上反応させることにより得られるポリエステルポリオール、

(i i i) 一種以上のカルボン酸と一種以上の二価脂肪族アルコールとの反応で得られるポリエステルポリオール、

(i v) 一種以上のカルボン酸と一種以上のポリカーボネートポリオールとの反応で得られるポリエステルポリカーボネートポリオール、

(v) 一種以上のカルボン酸と一種以上のポリエーテルポリオールとの反応で得られるポリエステルポリエーテルポリオール、

(v i) 一種以上のカルボン酸と二価の脂肪族アルコール、ポリカーボネートポリオール及びポリエーテルポリオールから選ばれる2種以上との反応で得られるポリエステルポリオール。

【0031】

この場合、環状エステル(ラクトン)としては、例えば γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが挙げられる。

【0032】

カルボン酸としては、例えばグルタル酸、アジピン酸、ピメリジン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの炭素数5～14の直鎖状脂肪族ジカルボン酸；2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸等の炭素数5～14の分岐

鎖状脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；又はこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられ、これら1種を単独で又は2種以上を組合合わせて用いることができる。これらの中でも、炭素数5～14の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族ジカルボン酸が好ましく、特にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸を用いることが好ましい。

【0033】

二価の脂肪族アルコールとしては、例えばエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブantanジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等の炭素数2～14の直鎖状脂肪族ジオール；2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等の炭素数3～14の分岐鎖状脂肪族ジオール；シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール等の脂環式ジオールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合合わせて用いることができる。中でも、炭素数4～10の分岐鎖状脂肪族ジオールが好ましく、特に3-メチル-1, 5-ペンタンジオールが好ましい。

【0034】

カーボネート化合物としては、例えばジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネートなどが挙げられる。ジアルキルカーボネートとしては、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等が例示され、アルキレンカーボネートとしては、例えばエチレンカーボネート等が例示され、ジアリールカーボネートとしては、例えばジフェニルカーボネート等が例示される。

【0035】

ポリカーボネートポリオールとしては、多価アルコールと前記カーボネート化合物から選ばれる1種以上のカーボネート化合物との脱アルコール反応などで得られるものが挙げられる。多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブantanジオール、1, 5-ペンタンジオ

ール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。

【0036】

ポリエーテルポリオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、EO/PO共重合体、ポリオキシテトラメチレングリコールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0037】

このような(A)成分のポリオール化合物の数平均分子量は1000~5000であることが好ましく、より好ましくは1500~3000である。ポリオール化合物の数平均分子量が小さすぎると得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂フィルムの耐熱性、引張り伸び率などの物理特性が低下してしまう場合がある。一方、大きすぎると合成時の粘度が上昇し、得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂の製造安定性が低下する場合がある。なお、ここでいうポリオール化合物の数平均分子量は、いずれもJIS K1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量を意味する。

【0038】

上記(B)成分のポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ジイソシアネート類などが挙げられる。

【0039】

上記(C)成分の鎖伸長剤としては、イソシアネート基と反応性の活性水素原子を分子中に2個有し、かつ分子量が300以下である低分子量化合物を用いる

ことが好ましい。

【0040】

このような低分子量化合物としては、例えばエチレン glycol、ジエチレン glycol、プロピレン glycol、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール等の脂肪族ジオール；1, 4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1, 4-シクロヘキサンジオール、ビス（ β -ヒドロキシエチル）テレフタレート、キシリレン glycol 等の芳香族ジオール又は脂環式ジオール；ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジン、ピペラジン誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン等のジアミン；アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド等のアミノアルコールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合させて用いることができる。

【0041】

本発明においては、(A) 成分のポリオール化合物100重量部に対して(B) 成分のポリイソシアネート化合物を5～200重量部、好ましくは20～100重量部添加し、(C) 成分の鎖伸長剤を1～200重量部、好ましくは5～100重量部添加することが好ましい。

【0042】

なお、本発明の熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、上記(A)～(C)成分以外にもイオン透過性を向上させることを目的としてフィラーを添加することができる。

【0043】

このようなフィラーとしては、セパレータを構成するポリマーと共にマトリックスを形成し、高分子との界面に電解質溶液を含浸し得る微細孔を形成できるものであれば特に限定されず、無機、有機、粒子形状、粒子径、密度、表面状態等の物性は特に問わない。このようなフィラーとしては、例えば無機質粉末として、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫

酸カルシウム、酸化錫、酸化クロム、酸化鉄、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム等の酸化物、炭酸塩、硫酸塩の他、炭化ケイ素、炭化カルシウム等の炭化物、窒化ケイ素、窒化チタン等の窒化物が挙げられ、有機質粉末としてはセパレータを構成するポリマーのマトリックスと相溶しない各種ポリマー粒子が挙げられる。

【0044】

上記フィラーの粒径は、特に制限されるものではないが、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.005\sim1\text{ }\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.01\sim0.8\text{ }\mu\text{m}$ である。また、熱可塑性樹脂に対するフィラーの添加量は、用いる熱可塑性樹脂や添加するフィラーの種類によって異なるが熱可塑性樹脂100重量部に対して5~100重量部、特に30~100重量部であることが好ましい。

【0045】

本発明の熱可塑性ポリウレタン系樹脂の製造方法は、特に制限されず、(A)成分のポリオール化合物、(B)成分のポリイソシアネート化合物、(C)成分の鎖伸長剤、及び必要に応じて他の成分を加えて、必要に応じて公知のウレタン化触媒の存在下で公知のウレタン化反応技術を利用してプレポリマー法又はワンショット法により製造することができるが、これらの中でも、実質的に溶剤の不存在下で溶融重合する方法、特に多軸スクリュー型押出機を用いて連続溶融重合する方法が好適である。

【0046】

このようにして得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂の重量平均分子量は、好ましくは $5000\sim500000$ 、より好ましくは $10000\sim300000$ であり、(A)成分のポリオール化合物の合計OH基(活性水素基)のモル数と、(C)成分のポリイソシアネート化合物の合計NCO基のモル数との比であるNCOインデックス($[NCO]/[OH]$)が $0.95\sim1.05$ 、好ましくは $1.0\sim1.03$ である。

【0047】

本発明の熱可塑性ポリウレタン系樹脂は、熱溶融押出(製膜)法、溶媒キャスト法により容易にフィルム化され、セパレータ形状に成形することができる。な

お、正極板又は負極板の上に熱可塑性ポリウレタン系樹脂を直接キャストする方法、また、正極板又は負極板上に熱可塑性ポリウレタン系樹脂を溶融ラミネートする方法を採用することもできる。

【0048】

上記熱溶融押出（製膜）法は、熱可塑性ポリウレタン系樹脂をその融点以上の温度に保ち、溶融させてTダイ又はスリットノズルから押し出し、必要に応じて延伸をかけ、冷却することにより製膜する方法である。この熱溶融押出方法では膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ mm}$ 程度のフィルムが得られる。

【0049】

上記溶媒キャスト法は、熱可塑性ポリウレタン系樹脂を溶解可能な溶媒に溶解して溶液とし、この溶液をドクターナイフ又はバーコーターで平板基材上に流延した後、溶媒を蒸発させることによりフィルム化する方法である。

【0050】

得られたフィルム状に成形した熱可塑性ポリウレタン系樹脂を、上記イオン導電性塩とこのイオン導電性塩を溶解することができる溶媒とからなる電解質溶液に浸漬し、膨潤させることにより、本発明のゲル電解質が得られる。この場合、電解質溶液への浸漬条件は特に制限されないが、通常 $20\sim 30^\circ\text{C}$ で24時間程度である。

【0051】

このゲル電解質の交流インピーダンス法による 25°C でのイオン導電率は $1\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 以上、特に $1\times 10^{-3}\sim 7\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ であると共に、交流インピーダンス法による 25°C でのイオン導電率 σ_1 (S/cm) と -10°C でのイオン導電率 σ_2 (S/cm)との比 (σ_1/σ_2) が $1\sim 10$ 、特に $1\sim 7$ であり、常温のみならず低温においても十分なイオン導電率を有するものである。

【0052】

なお、本発明のイオン導電性組成物は、上記したように、ゲル電解質として適度な膨潤率と高いイオン導電率を備えたものであるが、これに限られず、イオン導電性組成物を加熱処理することにより、揮発成分を除いて高分子固体電解質と

して使用することもできるものである。

【0053】

次に、本発明の非水電解質電池は、正極と、負極と、これら正負極間に介在させたセパレータと、電解質溶液とから構成されるものである。

【0054】

この場合、正極は、熱可塑性樹脂と正極活性物質とを溶媒に分散することにより得られる正極用バインダー組成物を集電体に塗布して作製される。負極は、熱可塑性樹脂と負極活性物質とを溶媒に分散することにより得られる負極用バインダー組成物を集電体に塗布して作製される。この時用いられる熱可塑性樹脂としては、熱可塑性樹脂のガラス転移温度 (T_g) が、電池に用いられる非水電解液の凝固点 (F_p) より低い樹脂を用いることにより、低温下での放電特性に優れる電極を製造することができ、ひいては低温特性の優れる電池が製造できる。

【0055】

$F_p > T_g$ の条件を満たす熱可塑性樹脂をバインダー組成物中の熱可塑性樹脂として用いることが好ましい。しかし、樹脂の価格、ハンドリング、機械強度、その他の要因で $F_p > T_g$ の条件を満たす熱可塑性樹脂 100 重量% のバインダー組成物を用いることが不可能な場合は十分想定できる。その場合は、 $F_p > T_g$ の条件を満たす熱可塑性樹脂を、バインダー組成物中の全熱可塑性樹脂の重量に対して 1 ~ 20 重量%、わずか 5 重量% 程度の添加でも低温特性は改善される。

【0056】

これらの樹脂としては、上述した膨潤率が 150 ~ 800 重量% の、 $-(-CO-(CH_2)_m-O-)_n-$ で示される単位を有する熱可塑性樹脂が好ましい。更に、膨潤率が 150 ~ 800 重量% の、 $-(-CO-(CH_2)_m-O-)_n-$ で示される単位を有する熱可塑性ポリウレタン系樹脂が好ましい。

【0057】

その他にも、平均重量分子量 1000 以下のポリアルキレンオキシド類とその誘導体、オキシアルキレン分岐を有する多糖類誘導体、ポリグリシドール及びその誘導体、ポリビニルアルコール類とその誘導体等を用いることができるが、最

も好ましいのは、上記のポリウレタンである。

【0058】

本発明の正負極は、そのいずれか一方又は両方を上記本発明の熱可塑性樹脂をバインダーとして用いて形成したものであり、これら正負極はイオン導電性塩とこのイオン導電性塩を溶解可能な溶媒とを含む電解質溶液を充填することにより、この電解質溶液を吸収し膨潤して高いイオン導電性を有する正負極が得られると同時に、低温時の放電特性に優れる正負極が得られるものである。

【0059】

上記正極は、正極集電体の裏表両面又は片面に熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を塗布してなるものである。この場合、熱可塑性樹脂としては、熱可塑性樹脂のガラス転移温度 (T_g) が、電池に用いられる非水電解液の凝固点 (F_p) より低い樹脂を用いるのがよい。更に、上記本発明の膨潤率が 150 ~ 800 重量% の範囲である熱可塑性樹脂を用い、特に所定のポリエステル単位を含む熱可塑性樹脂、中でも熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることで、膨潤時に電解質溶液を吸収して高いイオン導電性を有する正極が得られるとともに、正極活物質との結着性、正極集電体金属表面との密着性を高め、且つ低温時の放電特性に優れる電池が製造できる点で好ましい。なお、正極は、熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分として含む正極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより形成することもできる。

【0060】

正極集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等を用いることができる。これらの中でも、アルミニウムが性能と価格の両面から好ましい。この正極集電体は、箔状、エキスピンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの種々の形態のものを採用することができる。

【0061】

上記正極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定されるが、例えばリチウム二次電池の正極とする場合には、 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2

O、CuS、CuSO₂等のI族金属化合物、TiS、SiO₂、SnO等のIV族金属化合物、V₂O₅、V₆O₁₃、VO_x、Nb₂O₅、Bi₂O₃、Sb₂O₃等のV族金属化合物、CrO₃、Cr₂O₃、MoO₃、MoS₂、WO₃、SeO₂等のVI族金属化合物、MnO₂、Mn₂O₄等のVII族金属化合物、Fe₂O₃、FeO、Fe₃O₄、Ni₂O₃、NiO、CoO₂等のVIII族金属化合物、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等の導電性高分子化合物などが挙げられる。

【0062】

また、リチウムイオン二次電池の場合には、正極活物質として、リチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物又はリチウムイオン含有カルコゲン化合物などが用いられる。

【0063】

このようなリチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物としては、例えばFeS₂、TiS₂、MoS₂、V₂O₅、V₆O₁₃、MnO₂等が挙げられる。

【0064】

上記リチウムイオン含有カルコゲン化合物としては、例えばLiCoO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiMo₂O₄、LiV₃O₈、LiNiO₂、Li_xNi_yM_{1-y}O₂（但し、Mは、Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb、Znから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、0.05≤x≤1.10、0.0.5≤y≤1.0）などが挙げられる。

【0065】

なお、正極用バインダー組成物には、上記熱可塑性ポリウレタン系樹脂と正極活物質以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としてはカーボンブラック、ケッテンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素纖維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

【0066】

本発明正極用バインダー組成物において、熱可塑性樹脂100重量部に対して正極活物質の添加量は1000～5000重量部、好ましくは1200～3500重量部であり、導電材の添加量は20～500重量部、好ましくは50～400

0重量部である。

【0067】

本発明の正極用バインダー組成物は、正極活物質粒子との結着性、及び正極集電体との密着性が高いため、少量の熱可塑性樹脂（バインダーポリマー）の添加量で正極を作製することができ、電解質溶液に膨潤時に高いイオン導電性を有するため、電池の内部抵抗を下げ、低温時の放電特性を向上させることができるものである。

【0068】

本発明正極用バインダー組成物は、通常、分散媒を加えてペースト状で用いられる。分散媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。この場合、分散媒の添加量は、正極用バインダー組成物100重量部に対して30～300重量部程度である。

【0069】

なお、正極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケータロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンドルコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活物質層の厚さを10～200μm、特に50～150μmの均一な厚みに形成することが好ましい。

【0070】

上記負極は、負極集電体の表裏両面又は片面に熱可塑性樹脂と負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を塗布してなるものである。なお、熱可塑性樹脂としては、正極と同じものを用いることができ、熱可塑性樹脂と負極活物質とを主成分として含む負極用バインダー組成物を溶融混練した後、押出し、フィルム成形することにより負極に形成することもできる。

【0071】

負極集電体としては、銅、ステンレス鋼、チタン、ニッケルなどが挙げられ、これらの中でも、銅が性能と価格の両面から好ましい。この集電体は、箔状、エキスバンドメタル状、板状、発泡状、ウール状、ネット状等の三次元構造などの

種々の形態のものを採用することができる。

【0072】

上記負極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定され、例えばリチウム二次電池の負極として用いる場合には、アルカリ金属、アルカリ合金、炭素材料、上記正極活物質と同じ材料等を用いることができる。

【0073】

この場合、アルカリ金属としては、Li、Na、K等が挙げられ、アルカリ金属合金としては、例えば金属Li、Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na、Na-Hg、Na-Zn等が挙げられる。

【0074】

また、炭素材料としては、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、又はこれらの焼結体等が挙げられる。

【0075】

リチウムイオン二次電池の場合には、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料を使用することができる。リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料としては、難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料等の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニートルコークス、石油コークス）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。このほか、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子やSnO₂等の酸化物を使用することもできる。

【0076】

なお、負極用バインダー組成物には、上記熱可塑性ポリウレタン系樹脂と負極活物質以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。導電材としてはカーボンブラック、ケッテンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

【0077】

本発明に係る負極用バインダー組成物において、熱可塑性樹脂100重量部に

対して負極活物質の添加量は500～1700重量部、好ましくは700～1300重量部であり、導電材の添加量は0～70重量部、好ましくは0～40重量部である。

【0078】

本発明の負極用バインダー組成物は、負極活物質粒子との結着性、及び負極集電体との密着性が高いため、少量の熱可塑性樹脂（バインダーポリマー）の添加量で負極を作製することができ、電解質溶液に膨潤時に高いイオン導電性を有するため、電池の内部抵抗を下げ、低温時の放電特性を向上させることができるものである。

【0079】

本発明に係る負極用バインダー組成物は、通常、分散媒を加えてペースト状で用いられる。分散媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド等の極性溶媒が挙げられる。この場合、分散媒の添加量は、負極用バインダー組成物100重量部に対して30～300重量部程度である。

【0080】

なお、負極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケータロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンドルコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活物質層の厚さを10～200μm、特に50～150μmの均一な厚みに形成することが好ましい。

【0081】

ここで、正極用、負極用バインダー組成物について述べると、組成物中の熱可塑性樹脂は、熱可塑性樹脂のガラス転移温度（T_g）が、電池に用いられる非水電解液の凝固点（F_p）より低い樹脂を用いることが好ましく、これらの樹脂としては、膨潤率が150～800重量%の、 $-(-CO-(CH_2)_m-O-)_n-$ で示される単位を有する熱可塑性樹脂が好ましい。更に、膨潤率が150～800重量%の $-(-CO-(CH_2)_m-O-)_n-$ で示される単位を有する熱可塑性ポリウレタン系樹脂が好ましい。

【0082】

上記の樹脂を正極用、負極用バインダー組成物に1～100重量%用いれば、活物質同士の結着性に優れ、イオン導電性に優れ、機械的強度の高い電極が得られ、サイクル特性や低温時の放電特性に優れる電池が製造できる。また、1～20重量%の添加でも、特に低温下での放電特性に優れる電極を製造することができ、ひいては低温特性の優れる電池が製造できる。

【0083】

得られる正負極間に介在されるセパレータとしては、①セパレータ基材に電解質溶液を含浸させてなるセパレータ、又は②上記本発明のゲル電解質を用いることが好ましい。この場合、電解質溶液としては上記と同じものを用いることができる。

【0084】

上記①のセパレータ基材としては、例えばフッ素系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソプレン、ポリウレタン系高分子及びこれらの誘導体から選ばれる1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でもフッ素系ポリマーが好ましい。

【0085】

上記フッ素系ポリマーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン(P V D F)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン(H F P)共重合体[P (V D F - H F P)]、フッ化ビニリデン-塩化3フッ化エチレン(C T F E)共重合体[P (V D F - C T F E)]、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム[P (V D F - H F P)]、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム[P (V D F - T F E - H F P)]、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム等が挙げられる。フッ化ビニリデン系ポリマーとしては、フッ化

ビニリデンが50重量%以上、特に70重量%以上（上限値は97重量%程度である）であるものが好ましい。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体〔P (V D F - H F P)〕、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体〔P (V D F - C T F E)〕が好ましい。共重合体とすることにより、結晶性が低くなつて電解質溶液を含浸しやすくなり、また、電解質溶液を保持しやすくなるので好ましい。本発明では、膨潤性の高い高分子を用いても、P V D F等の膨潤性の低い高分子を用いてもよい。

【0086】

なお、セパレータ基材には、フィラーを添加することもできる。このようなフィラーとしてはセパレータを構成するポリマーと共にマトリックスを形成し、高分子との界面に電解質溶液を含浸し得る微細孔を形成できるものであれば特に限定されず、無機、有機、粒子形状、粒子径、密度、表面状態等の物性は特に問わない。このようなフィラーとしては、例えば無機質粉末として、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化錫、酸化クロム、酸化鉄、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム等の酸化物、炭酸塩、硫酸塩の他、炭化ケイ素、炭化カルシウム等の炭化物、窒化ケイ素、窒化チタン等の窒化物が挙げられ、有機質粉末としてはセパレータを構成するポリマーのマトリックスと相溶しない各種ポリマー粒子が挙げられる。

【0087】

上記フィラーの粒径は、特に制限されるものではないが、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.005\sim1\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $0.01\sim0.8\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、ポリマーに対する添加量は、用いるポリマーや添加するフィラーの種類によって異なるがポリマー100重量部に対して5~100重量部、特に30~100重量部であることが好ましい。

【0088】

また、セパレータとして、上記②の本発明のゲル電解質を用いることができる。これにより、高いイオン導電性と適正な膨潤率を有し、電極用バインダーポリ

マーと組成が共通するので、更に内部抵抗を下げるができるものである。

【0089】

本発明の非水電解質電池は、上記のようにして得られる正極と負極との間に上記で述べた①又は②のセパレータを介在させてなる電池構造体を、積層（図1）、折畳（図2）、又は捲回（図3）させて、更にコイン型（図4）に形成し、これを電池缶又はラミネートパック等の電池容器に収容し、電解質溶液を充填し、電池缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、電池に組み立てられる。

【0090】

この場合、電解質溶液としては、上記イオン導電性塩とこのイオン導電性塩を溶解可能な溶媒とを含む電解質溶液を用いることができ、必要に応じて、（メタ）アクリレート、エポキシ基含有化合物、熱硬化性ウレタン等の反応硬化性物質を添加し、反応硬化させることもできる。

【0091】

得られる本発明の非水電解質電池は、用いる正負極用バインダー組成物が活物質との結着力、金属箔集電体への高い密着性、及び優れた強度を有すると共に、電解質溶液に対して適正な膨潤率を備えたイオン導電性組成物を用いているので、組立て加工工程や連続充放電時に、正負極からのバインダー組成物の脱落及び活物質層の集電体からの剥離などの不具合が生じないものである。

【0092】

また、本発明の非水電解質電池は、正極として上記本発明の熱可塑性樹脂と正極活物質とを主成分とする正極用バインダー組成物を正極集電体上に塗布してなる正極を用い、負極として金属リチウムを用いて、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、充電時の電流を 0.5 mA/cm^2 (0.2 C 相当) とし、 0.5 mA/cm^2 (0.2 C 相当) と 2.5 mA/cm^2 (1.0 C 相当) の電流で放電を行った場合、 0.5 mA/cm^2 (0.2 C 相当) 放電時の放電容量に対する 2.5 mA/cm^2 (1.0 C 相当) 放電時の放電容量の百分率が90%以上、好ましくは95%以上であり、優れた放電負荷特性を有するものである。

【0093】

本発明のリチウム二次電池、リチウムイオン二次電池等の非水電解質電池は、ビデオカメラ、ノート型パソコン、携帯電話、PHS等の携帯端末などの主電源、メモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車又はハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム等の様々な用途に好適に用いることができるものである。

【0094】

次に、本発明電気二重層キャパシタは、一対の分極性電極と、これら分極性電極の間に介在させたセパレータと、電解質溶液とから構成されるものである。この場合、上記一対の分極性電極のいずれか一方又は両方として上記本発明の熱可塑性樹脂と活性炭とを主成分とする分極性電極用バインダー組成物を集電体上に塗布してなる分極性電極を用いることができる。

【0095】

ここで、上記分極性電極は、熱可塑性樹脂と活性炭とを溶媒に分散することにより得られる分極性電極用バインダー組成物を集電体に塗布して作製される。この時用いられる熱可塑性樹脂としては、熱可塑性樹脂のガラス転移温度(T_g)が、電気二重層キャパシタに用いられる電解質溶液の凝固点(F_p)より低い樹脂を用いることにより、低温下での放電特性に優れる電極を製造することができ、ひいては低温度特性の優れる電気二重層キャパシタが製造できる。

【0096】

$F_p > T_g$ の条件を満たす熱可塑性樹脂をバインダー組成物中の熱可塑性樹脂として用いることが好ましい。しかし、樹脂の価格、ハンドリング、機械強度、その他の要因で $F_p > T_g$ の条件を満たす熱可塑性樹脂 100重量%のバインダー組成物を用いることが不可能な場合は十分想定できる。その場合は、 $F_p > T_g$ の条件を満たす熱可塑性樹脂を、バインダー組成物中の全熱可塑性樹脂の重量に対して 1~20重量%、わずか 5重量%程度の添加でも低温特性は改善される。

【0097】

これらの樹脂としては、本発明の前半部にて記載した膨潤率が150～800重量%の、 $-(-CO-(CH_2)_m-O-)_n-$ で示される単位を有する熱可塑性樹脂が好ましい。更に、膨潤率が150～800重量%の、 $-(-CO-(CH_2)_m-O-)_n-$ で示される単位を有するポリウレタン熱可塑性樹脂が好ましい。

【0098】

これらのポリウレタン系樹脂は、電解質溶液に膨潤時に高いイオン導電性を有し、活性炭等との結着性、集電体金属表面との密着性を高める上で好ましい。なお、分極性電極は、熱可塑性樹脂と活性炭とを主成分として含む分極性電極用バインダー組成物を溶融混練した後、押し出し、フィルム成形することにより形成することもできる。

【0099】

このような活性炭の原料としては、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、或いはこれらを熱分解した石炭及び石油系ピッチ、タールピッチを紡糸した纖維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤなどが挙げられる。これらの原料を炭化後、賦活化する。賦活法は、ガス賦活法と薬品賦活法に大別される。ガス賦活法は、炭化した原料を高温で水蒸気、炭酸ガス、酸素、その他の酸化ガスなどと接触反応させて、活性炭を得る方法である。薬品賦活法は、原料に賦活薬品を均等に含浸させて、不活性ガス雰囲気中で加熱し、薬品の脱水及び酸化反応により活性炭を得る方法である。この場合、使用する薬品としては、塩化亜鉛、りん酸、りん酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム等がある。活性炭の形状は、破碎、造粒、顆粒、纖維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。これらの活性炭のうち、KOHを用いた薬品賦活法で得られる活性炭は、水蒸気賦活品と比べて容量が大きい傾向にあることから、特に好ましい。

【0100】

この活性炭の配合量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して500～1000重量部、好ましくは1000～4000重量部である。活性炭の添加量が多すぎると分極性電極用バインダー組成物の接着力が低下し、集電体との接着性が劣る場合がある。一方、少なすぎると分極性電極の抵抗が高くなり、作成した分極性電極の静電容量が低くなる場合がある。

【0101】

本発明の分極性電極用バインダー組成物には、上記熱可塑性樹脂及び活性炭以外にも、必要に応じて導電材を添加することができる。

【0102】

このような導電材としては、分極性電極用バインダー組成物に導電性を付与できるものであれば特に制限されず、例えばカーボンブラック、ケッテンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合せて用いることができる。これらの中でも、カーボンブラックの一種であるケッテンブラック、アセチレンブラックが好ましい。なお、導電材粉末の平均粒径は10～100nm、特に20～40nmであることが好ましい。

【0103】

この導電材の配合量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して0～300重量部、好ましくは50～200重量部である。導電材の配合量が多すぎると活性炭の割合が減少して静電容量が低下する場合がある。一方、少なすぎると導電性付与効果が不十分となる場合がある。

【0104】

本発明の分極性電極用バインダー組成物は、活性炭粒子との結着性、及び集電体との密着性が高いため、少量の熱可塑性樹脂（バインダーポリマー）の添加量で電極を作製することができ、電解質溶液に膨潤時に高いイオン導電性を有するため、電気二重層キャパシタの内部抵抗を下げることが可能となるものである。

【0105】

本発明の分極性電極用バインダー組成物は、通常、希釀溶剤を加えてペースト状で用いられる。この希釀溶剤としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。なお、希釀溶剤の添加量は分極性電極用バインダー組成物100重量部に対して30~300重量部であることが好ましい。

【0106】

なお、分極性電極を薄膜化する方法としては、特に制限されないが、例えばアプリケータロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード法、スピンドルコーティング、バーコーター等の手段を用いて、乾燥後における活性炭層の厚さを10~500μm、特に50~400μmの均一な厚みに形成することが好ましい。

【0107】

ここで、分極性電極用バインダー組成物について述べると、組成物中の熱可塑性樹脂は、熱可塑性樹脂のガラス転移温度(T_g)が、電気二重層キャパシタに用いられる非水電解液の凝固点(F_p)より低い樹脂を用いることが好ましく、これらの樹脂としては、膨潤率が150~800重量%の $-(-CO-(CH_2)_m-O-)_n-$ で示される単位を有する熱可塑性樹脂が好ましい。更に、膨潤率が150~800重量%の、 $-(-CO-(CH_2)_m-O-)_n-$ で示される単位を有するポリウレタン熱可塑性樹脂が好ましい。

【0108】

上記の樹脂を分極性電極用バインダー組成物に1~100重量%用いれば、活性物質同士の結着性に優れ、イオン導電性に優れ、機械的強度の高い電極が得られ、サイクル特性や低温時の放電特性に優れる電気二重層キャパシタが製造できる。また、1~20重量%の添加でも、特に低温下での放電特性に優れる電極を製造することができ、ひいては低温特性の優れる電気二重層キャパシタが製造できる。

【0109】

得られる一対の分極性電極間に介在されるセパレータとしては、①セパレータ

基材に電解質溶液を含浸させてなるセパレータ、又は②上記本発明のゲル電解質を用いることが好ましい。

【0110】

上記①のセパレータ基材としては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータ基材として用いられているものを使用することができる。例えばポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、P T F E 多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン纖維・サイザル麻纖維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス纖維シート、セルロース系電解紙、レーヨン纖維からなる抄紙、セルロースとガラス纖維の混抄紙、又はこれらを組み合せて複数層に構成したものなどを使用することができる。なお、電解質溶液としては上記本発明のイオン導電性組成物と同じものを用いることができる。

【0111】

また、セパレータとして、上記本発明のゲル電解質を用いることができる。これにより、高いイオン導電性と適正な膨潤率を有し、電極用バインダーポリマーと組成が共通するので、更に内部抵抗を下げることができるものである。

【0112】

本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにして得られる一対の分極性電極間にセパレータを介在させてなる電気二重層キャパシタ構造体を積層（図1）、折疊（図2）、又は捲回（図3）させて、更にコイン型（図4）に形成し、これをキャパシタ缶又はラミネートパック等のキャパシタ容器に収容し、電解質溶液を充填し、キャパシタ缶であれば封缶、ラミネートパックであればヒートシールすることにより、電気二重層キャパシタに組み立てられる。

【0113】

この場合、電解質溶液としては、上記イオン導電性塩とこのイオン導電性塩を溶解可能な溶媒とを含む電解質溶液を用いることができ、必要に応じて、（メタ）アクリレート、エポキシ基含有化合物、熱硬化性ウレタン等の反応硬化性物質を添加し、反応硬化させることもできる。

【0114】

得られる本発明の電気二重層キャパシタは、用いる分極性電極用バインダー組

成物が活性炭や導電材との結着力、金属箔集電体への高い密着性、及び優れた強度を有すると共に、電解質溶液に対して適正な膨潤率を備えたイオン導電性組成物を用いているので、組立て加工工程や連続充放電時に、分極性電極からのバインダー組成物の脱落及び活性炭層の集電体からの剥離、ひび割れなどの不具合が認められないものである。

【0115】

本発明の電気二重層キャパシタは、パソコンや携帯端末等のメモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車又はハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム、電池と組み合せたロードレベリング電源等の様々な用途に好適に用いることができるものである。

【0116】

【実施例】

以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0117】

【合成例1】

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、予め加熱脱水したポリカプロラクトンジオール（プラクセル220N、ダイセル化学工業（株）製）64.34重量部と、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート28.57重量部とを仕込み、窒素気流下、120°Cで2時間攪拌、混合した後、1, 4-ブタンジオール7.09重量部を加えて、同様に窒素気流下、120°Cにて反応させた。反応が進行し、反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反応器から取り出し、100°Cで12時間加熱し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して加熱をやめ、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

【0118】

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量（M_w）は 1.71×10^5 であった。このポリウレタン樹脂8重量部をN-メチル-2-ピロリドン92重量部

に溶解することによって、合成例1のポリウレタン樹脂溶液を得た。

【0119】

〔合成例2〕

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、予め加熱脱水したポリエチレングリコール6000（PEG6000-S、三洋化成工業（株）製）90.30重量部と、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート7.84重量部とを仕込み、窒素気流下、120℃で2時間攪拌・混合した後、1, 4-ブタンジオール1.86重量部を加えて、同様に窒素気流下、120℃にて反応させた。反応が進行し、反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反応器から取り出し、100℃で12時間加熱し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して加熱をやめ、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

【0120】

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量（M_w）は 1.05×10^5 であった。このポリウレタン樹脂8重量部をN-メチル-2-ピロリドン92重量部に溶解することによって、合成例2のポリウレタン樹脂溶液を得た。

【0121】

〔合成例3〕

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、あらかじめ加熱脱水したエチレンオキシドプロピレンオキシド共重合体（ユニセーフDC-1800、日本油脂（株）製）61.88重量部、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート31.25重量部を仕込み、窒素気流下、120℃で2時間攪拌・混合した後、1, 4-ブタンジオール6.87重量部を加えて、同様に窒素気流下、120℃にて反応させた。反応が進行し、反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反応器から取り出し、100℃で12時間加熱し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して加熱をやめ、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

【0122】

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量（M_w）は、 5.32×10^4 で

あった。このポリウレタン樹脂8重量部を、N-メチル-2-ピロリドン92重量部に溶解することによって、合成例3のポリウレタン樹脂溶液を得た。

【0123】

<ガラス転移温度(T_g)の測定>

ガラス転移温度の測定は、測定機にDSC(マックサイエンス社製)を用いて行った。測定条件は、液体窒素で、炉を冷やし、昇温開始温度-100°C、昇温速度毎分5°Cで測定した。ガラス転移温度の測定は、合成例1のポリウレタン樹脂、合成例2のポリウレタン樹脂、合成例3のポリウレタン樹脂、PVDFについて行った。その結果、合成例1のポリウレタン樹脂のガラス転移温度は-39.5°C、合成例2のポリウレタン樹脂のガラス転移温度は68.3°C、合成例3のポリウレタン樹脂のガラス転移温度は-36.2°C、PVDFのガラス転移温度は、-40°Cであった。表1に上記樹脂の特性値を示す。

【0124】

〔実施例1〕

合成例1で得られたポリウレタン樹脂溶液を乾燥膜厚が30μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、120°Cで2時間減圧乾燥し、ポリウレタン樹脂膜を作成した。

【0125】

得られたポリウレタン樹脂膜を、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート=1:1:1(体積比)で、全量1リットルとなるよう調製した混合溶媒に、支持塩として1.35モルのLiPF₆を溶解した電解質溶液に20°Cで24時間浸漬し、実施例1のゲル電解質膜を作製した。

【0126】

<膨潤率の測定>

得られたポリウレタン樹脂膜(3cm×3cm)の重量を測定し、このポリウレタン樹脂膜を上記電解質溶液中に20°Cで24時間浸漬した後、ポリウレタン樹脂膜を電解質溶液から取り出し、濾紙に挟んで表面に付着した電解質溶液を取り除き、電解質溶液を吸収して膨潤した状態のポリウレタン樹脂膜(イオン導電性組成物；ゲル電解質膜)の重量を測定した。これらの結果から下記式より膨潤

率を算出した。その結果、膨潤率は320%であった。

【0127】

【数4】

$$\text{膨潤率 (\%)} = \frac{\text{20}^{\circ}\text{Cで電解質溶液に24時間浸漬した後の膨潤熱可塑性樹脂の重量 (g)}}{\text{20}^{\circ}\text{Cで電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の重量 (g)}} \times 100$$

【0128】

〈イオン導電率の測定〉

得られたゲル電解質膜を銅板2枚の間に挟み込んで、交流インピーダンス法により25°Cと-10°Cでのイオン導電率を測定した。その結果、25°Cでのイオン導電率(σ_1)は $3.9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、-10°Cでのイオン導電率(σ_2)は $7.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であり、これらの比(σ_1/σ_2)は5.2であった。

【0129】

【比較例1】

合成例2で得られたポリウレタン樹脂溶液を乾燥膜厚 $30 \mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、120°Cで2時間減圧乾燥し、ポリウレタン樹脂膜を生成した。

【0130】

得られたポリウレタン樹脂膜を、エチレンカーボネット：ジメチルカーボネット：エチルメチルカーボネット=1:1:1(体積比)で、全量1リットルとなるように調製した混合溶媒に、支持塩として1.35モルのLiPF₆を溶解した電解質溶液に20°Cで24時間浸漬し、比較例1のゲル電解質膜を作製した。

【0131】

ポリウレタン樹脂膜の実施例1と同様に求めた膨潤率は1200%であり、また、比較例1のゲル電解質膜の実施例1と同様に測定した25°Cでのイオン導電率(σ_1)は $5.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、-10°Cでのイオン導電率(σ_2)は $2.2 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であり、これらの比(σ_1/σ_2)は22.7であった。

【0132】

〔実施例2〕

合成例3で得られたポリウレタン樹脂溶液を乾燥膜厚 $30\text{ }\mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、 120°C で2時間減圧乾燥し、ポリウレタン樹脂膜を生成した。

【0133】

得られたポリウレタン樹脂膜を、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート=1:1:1(体積比)で、全量1リットルとなるように調製した混合溶媒に支持塩として1.35モルのLiPF₆を溶解した電解質溶液に 20°C で24時間浸漬し、実施例2のゲル電解質膜を作製した。

【0134】

ポリウレタン樹脂膜の実施例1と同様に求めた膨潤率は270%であり、また、実施例2のゲル電解質膜の実施例1と同様に測定した 25°C でのイオン導電率(σ_1)は $2.7 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ 、 -10°C でのイオン導電率(σ_2)は $4.7 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ であり、これらの比(σ_1/σ_2)は、5.8であった。

【0135】

〔比較例2〕

ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液を乾燥膜厚が $30\text{ }\mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、 120°C で2時間減圧乾燥し、ポリフッ化ビニリデン樹脂膜を作成した。

【0136】

得られたポリフッ化ビニリデン樹脂膜を、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート=1:1:1(体積比)で、全量1リットルとなるように調製した混合溶媒に、支持塩として1.35モルのLiPF₆を溶解した電解質溶液に 20°C で24時間浸漬し、比較例2のゲル電解質膜を作製した。

【0137】

ポリフッ化ビニリデン樹脂膜の実施例1と同様に求めた膨潤率は125%であり、また、比較例2のゲル電解質膜の実施例1と同様に測定した 25°C でのイオ

ン導電率 (σ 1) は $4.8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 、 -10°C でのイオン導電率 (σ 2) は $3.0 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ であり、これらの比 (σ_1 / σ_2) は 16.0 であった。

【0138】

【表1】

		Tg (°C)	膨潤率 (%)	25°Cでのイオン 導電率 (S cm ⁻¹)	-10°Cでのイオ ン導電率 (S cm ⁻¹)	25°Cでのイオン導電率/ -10°Cでのイオン導電率
合成例1	ポリカプロラクトンPU	-39.5	320	3.9×10^{-3}	7.5×10^{-4}	5.2
合成例2	PEG6000-PU	68.3	1200	5.0×10^{-3}	2.2×10^{-4}	22.7
合成例3	EO/PO-PU	-36.2	270	2.7×10^{-3}	4.7×10^{-4}	5.8
	PVDF	-40.0	125	4.8×10^{-5}	3.0×10^{-6}	16.0

【0139】

【実施例3】 二次電池(1)

<正極の作製>

正極活物質として LiCoO_2 90 重量部と、導電材としてケッテンブランク 6 重量部と、合成例1のポリウレタン樹脂溶液 50 重量部と、N-メチル-2-ピロリドン 10 重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の正極用バインダー組成物を得た。この正極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に、乾燥膜厚が 100 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、80°Cで2時間乾燥して、正極を作製した。

【0140】

<負極の作製>

負極活物質として MCMB (MCMB 6-28；大阪ガスケミカル(株) 製) 94 重量部と、合成例1のポリウレタン樹脂溶液 75 重量部と、N-メチル-2-ピロリドン 20 重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の負極用バインダー組成物を得た。この負極用バインダー組成物を銅箔上に、乾燥膜厚が 100 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、80°Cで2時間乾燥して、負極を

作製した。

【0141】

得られた正極と負極とを用いて、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート=1:1:1(体積比)で、全量1リットルとなるように調製した混合溶媒に、支持塩として1.35モルのLiPF₆を溶解した電解質溶液をセパレータ基材(PP/PE/PPの3層構造膜)に含浸させてなるセパレータを正負極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような実施例3のコイン型二次電池を作成した。

【0142】

この実施例3のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度0.5mA/cm²の定電流で50サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型二次電池において、正極及び負極ともバインダー組成物の脱落、活物質層の集電体からの剥離は見られなかった。

【0143】

〔実施例4〕 二次電池(2)

実施例3において、セパレータとして実施例1で作製したゲル電解質膜を用いた以外は実施例3と同様にして、図4に示したような実施例4のコイン型二次電池を作成した。

【0144】

この実施例4のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度0.5mA/cm²の定電流で50サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型二次電池において、正極及び負極ともバインダー組成物の脱落、活物質層の集電体からの剥離は見られなかった。

【0145】

〔実施例5〕 二次電池(3)

実施例3で作成した正極と、負極として金属リチウムを用いて実施例3と同様にして実施例5のコイン型二次電池を作成した。

得られた実施例5のコイン型二次電池について、下記方法により放電負荷特性と低温特性を評価した。

【0146】

<放電負荷特性>

実施例5のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、充電時の電流を $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ (0.2C相当) とし、 $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ (0.2C相当) と $2.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ (1.0C相当) の電流で放電を行った。その結果、図5に示した放電カーブがそれぞれ得られた。これらの結果から、 $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ (0.2C相当) 放電時の放電容量に対する $2.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ (1.0C相当) 放電時の放電容量の百分率は96.4%であった。

【0147】

<低温特性>

実施例5のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度 $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ の定電流で、25°Cと-10°Cで充放電を行った結果、図6に示した放電カーブがそれぞれ得られた。これらの結果から、25°Cで放電時の放電容量に対する-10°Cで放電時の放電容量の百分率は93.4%であった。

【0148】

〔実施例6〕 二次電池(4)

<正極の作製>

正極活物質としてLiCoO₂90重量部と、導電材としてケッテンブランク6重量部と、合成例1のポリウレタン樹脂溶液25重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液20重量部と、N-メチル-2-ピロリドン15重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の正極用バインダー組成物を得た。この正極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に乾燥膜厚が100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、80°Cで2時間乾燥し、正極を作製した。

【0149】

<負極の作製>

負極活物質としてMCMB (MCMB 6-28；大阪ガスケミカル(株)製) 9.4重量部と、合成例1のポリウレタン樹脂溶液37.5重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液30重量部と、N-メチル-2-ピロリドン28重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の負極用バインダー組成物を得た。この負極用バインダー組成物を銅箔上に、乾燥膜厚が100 μm となるようにドクターブレードにより塗布した後、80°Cで2時間乾燥し、負極を作製した。

【0150】

得られた正極と負極とを用いて、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート=1:1:1(体積比)で、全量1リットルとなるように調製した混合溶媒に、支持塩として1.35モルのLiPF₆を溶解した電解質溶液をセパレータ基材(PP/PE/PPの3層構造膜)に含浸させてなるセパレータを正負極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような実施例6のコイン型二次電池を作成した。

【0151】

この実施例6のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度0.5mA/cm²の定電流で50サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型二次電池において、正極及び負極ともバインダー組成物の脱落、活物質層の集電体からの剥離は見られなかった。

【0152】

〔実施例7〕 二次電池(5)

実施例6において、セパレータとして実施例1で作製したゲル電解質膜を用いた以外は実施例6と同様にして、図4に示したような実施例7のコイン型二次電池を作成した。

【0153】

この実施例7のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度0.5mA/cm²の定電流で50サ

イクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型二次電池において、正極及び負極ともバインダー組成物の脱落、活物質層の集電体からの剥離は見られなかった。

【0154】

〔実施例8〕 二次電池（6）

〈正極の作製〉

正極活物質としてLiCoO₂ 92重量部と、導電材としてケッテンブランク4重量部と、合成例1のポリウレタン樹脂溶液2.5重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液3.8重量部と、N-メチル-2-ピロリドン18重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の正極用バインダー組成物を得た。この正極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に乾燥膜厚が100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、正極を作製した。

【0155】

〈負極の作製〉

負極活物質としてMCMB (MCMB 6-28; 大阪ガスケミカル(株) 製) 94重量部と、合成例1のポリウレタン樹脂溶液3.75重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液5.7重量部と、N-メチル-2-ピロリドン30重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の負極用バインダー組成物を得た。この負極用バインダー組成物を銅箔上に、乾燥膜厚が100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、負極を作製した。

【0156】

得られた正極と負極とを用いて、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート = 1 : 1 : 1 (体積比) で、全量1リットルとなるように調製した混合溶媒に、支持塩として1.35モルのLiPF₆を溶解した電解質溶液をセパレータ基材 (PP/PE/PPの3層構造膜) に含浸させてなるセパレータを正負極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような実施例8のコイン型二次電池を作成した。

【0157】

この実施例8のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度 $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ の定電流で50サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型二次電池において、正極及び負極ともバインダー組成物の脱落、活性質層の集電体からの剥離は見られなかった。

【0158】

〔実施例9〕 二次電池(7)

実施例8において、セパレータとして実施例1で作製したゲル電解質膜を用いた以外は実施例8と同様にして、図4に示したような実施例9のコイン型二次電池を作成した。

【0159】

この実施例9のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度 $0.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ の定電流で50サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型二次電池において、正極及び負極ともバインダー組成物の脱落、活性質層の集電体からの剥離は見られなかった。

【0160】

〔比較例3〕 二次電池(8)

<正極の作製>

正極活性質としてLiCoO₂90重量部と、導電材としてケッテンブランク6重量部と、合成例2のポリウレタン樹脂溶液50重量部と、N-メチル-2-ピロリドン10重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の正極用バインダー組成物を得た。この正極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に乾燥膜厚が100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、80°Cで2時間乾燥し、正極を作製した。

【0161】

<負極の作製>

負極活性質としてMCMB(MCMB 6-28；大阪ガスケミカル(株)製)

94重量部と、合成例2のポリウレタン樹脂溶液75重量部と、N-メチル-2-ピロリドン20重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の負極用バインダー組成物を得た。この負極用バインダー組成物を銅箔上に、乾燥膜厚が100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、負極を作製した。

【0162】

得られた正極と負極とを用いて、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：エチルメチルカーボネート=1：1：1（体積比）で、全量1リットルとなるように調製した混合溶媒に、支持塩として1.35モルのLiPF₆を溶解した電解質溶液をセパレータ基材（PP/PE/PPの3層構造膜）に含浸させてなるセパレータを正負極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような比較例3のコイン型二次電池を作成した。

【0163】

この比較例3のコイン型二次電池について、充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を3Vに設定し、電流密度0.5mA/cm²の定電流で50サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型二次電池において、正極及び負極から多量のバインダー組成物が脱落し、集電体から多量の活物質層の剥離が生じた。

【0164】

〔実施例10〕 二次電池(9)

実施例9と同様に正極と負極を作製し、得られた正極と負極を用いて、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート：プロピレンカーボネート：ビニレンカーボネート=35：50：13：2（体積比）で、全量1リットルとなるようにした混合溶媒に、支持塩として1.35モルのLiPF₆を溶解した電解質溶液をセパレータ基材（PP/PE/PPの3層構造膜）に含浸させてなるセパレータを正負極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような実施例10のコイン型二次電池を作成した。

この実施例10のコイン型二次電池について充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を2.75Vとし、電流密度0.5mA/cm²の定電流で充放

電試験を行った。ここで、放電は、25°Cと-10°Cでそれぞれ行った。その結果、-10°C放電時の25°C放電時に対する容量比（-10°C放電時の放電容量／25°C放電時の放電容量×100）は、87.6%となった。

【0165】

〔実施例11〕 二次電池(10)

<正極の作製>

正極活物質としてLiCoO₂ 92重量部と、導電剤としてケッテンブラック4重量部と、合成例1のポリウレタン樹脂溶液0.5重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液39.6重量部と、N-メチル-2-ピロリドン19重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の正極用バインダー組成物を得た。この正極用バインダー組成物をアルミ箔上に、乾燥膜厚100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、80°Cで2時間乾燥し、正極を作製した。

【0166】

<負極の作製>

負極活物質としてMCMB (MCMB 6-28；大阪ガスケミカル(株)製) 94重量部と、合成例1のポリウレタン樹脂溶液0.75重量部、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液59.4重量部と、N-メチル-2-ピロリドン30重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の負極用バインダー組成物を得た。この負極用バインダー組成物を銅箔上に、乾燥膜厚100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、80°Cで2時間乾燥し、負極を作製した。

【0167】

得られた正極と負極を用いて、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート：プロピレンカーボネート：ビニレンカーボネート=35:50:13:2(体積比)で、全量1リットルとなるようにした混合溶媒に、支持塩として1.35モルのLiPF₆を溶解した電解質溶液をセパレータ基材(PP/PE/PPの3層構造膜)に含浸させてなるセパレータを正負極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような実施例11のコイン型二次電池を作

成した。

【0168】

この実施例11のコイン型二次電池について充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を2.75Vとし、電流密度0.5mA/cm²の定電流で充放電試験を行った。ここで、放電は、25°Cと-10°Cでそれぞれ行った。その結果、-10°C放電時の25°C放電時に対する容量比(-10°C放電時の放電容量/25°C放電時の放電容量×100)は、75.2%となった。

【0169】

【実施例12】 二次電池(11)

〈正極の作製〉

正極活物質としてLiCoO₂92重量部と、導電剤としてケッテンブランク4重量部と、合成例3のポリウレタン樹脂溶液2.5重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液38重量部と、N-メチル-2-ピロリドン18重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の正極用バインダー組成物を得た。この正極用バインダー組成物をアルミ箔上に、乾燥膜厚100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、80°Cで2時間乾燥し、正極を作製した。

【0170】

〈負極の作製〉

負極活物質としてMCMB(MCMB 6-28; 大阪ガスケミカル(株) 製)94重量部と、合成例3のポリウレタン樹脂溶液3.75重量部、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液57重量部と、N-メチル-2-ピロリドン30重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の負極用バインダー組成物を得た。この負極用バインダー組成物を銅箔上に、乾燥膜厚100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、80°Cで2時間乾燥し、負極を作製した。

【0171】

得られた正極と負極を用いて、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート：プロピレンカーボネート：ビニレンカーボネート=35:50:13:2(体

積比)で、全量1リットルとなるようにした混合溶媒に、支持塩として1.35モルのLiPF₆を溶解した電解質溶液をセパレータ基材(PP/PE/PPの3層構造膜)に含浸させてなるセパレータを正負極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような実施例12のコイン型二次電池を作成した。

【0172】

この実施例12のコイン型二次電池について充電時の上限電圧4.2V、放電時の終止電圧を2.75Vとし、電流密度0.5mA/cm²の定電流で充放電試験を行った。ここで、放電は、25°Cと-10°Cでそれぞれ行った。その結果、-10°C放電時の25°C放電時に対する容量比(-10°C放電時の放電容量/25°C放電時の放電容量×100)は、81.3%となった。

【0173】

〔比較例4〕 二次電池(12)

<正極の作製>

正極活物質としてLiCoO₂92重量部と、導電剤としてケッテンブランク4重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液40重量部と、N-メチル-2-ピロリドン18重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の正極用バインダー組成物を得た。この正極用バインダー組成物をアルミ箔上に、乾燥膜厚100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、80°Cで2時間乾燥し、正極を作製した。

【0174】

<負極の作製>

負極活物質としてMCMB(MCMB 6-28; 大阪ガスケミカル(株) 製)94重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液60重量部と、N-メチル-2-ピロリドン30重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の負極用バインダー組成物を得た。この負極用バインダー組成物を銅箔上に、乾燥膜厚100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、80°Cで2時間乾燥し、負極を作製した。

【0175】

得られた正極と負極を用いて、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート：プロピレンカーボネート：ビニレンカーボネート=35:50:13:2（体積比）で、全量1リットルとなるようにした混合溶媒に、支持塩として1.35モルのLiPF₆を溶解した電解質溶液をセパレータ基材（PP/PE/PPの3層構造膜）に含浸させてなるセパレータを正負極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような比較例4のコイン型二次電池を作成した。

【0176】

この比較例4のコイン型二次電池について充電時の上限電圧を4.2V、放電時の終止電圧を2.75Vとし、電流密度0.5mA/cm²の定電流で充放電試験を行った。ここで、放電は、25℃と-10℃でそれぞれ行った。その結果、-10℃放電時の25℃放電時に対する容量比（-10℃放電時の放電容量/25℃放電時の放電容量×100）は、60.8%となった。表2に上記二次電池の構成・特性をまとめて示す。

【0177】

【表2】

	正極バインダー	セバレータ	負極バインダー	電解液	バインダー組成物の脱落及び電極の剥離	低温特性 (%)	レート特性 (%)
実施例3 二次電池1	ポリカプロラクトン PU	PP/PE/PP	ポリカプロラクトン PU	EC/EMC/DMC (1:1:1)	なし		
実施例4 二次電池2	ポリカプロラクトン PU	ポリカプロラクトンPU電解質膜	ポリカプロラクトン PU	EC/EMC/DMC (1:1:1)	なし		
実施例5 二次電池3	ポリカプロラクトン PU	PP/PE/PP	なし (リチウム負極)	EC/EMC/DMC (1:1:1)	なし	93.4	96.4
実施例6 二次電池4	ポリカプロラクトン PU50重量% +PVDF50重量%	PP/PE/PP	ポリカプロラクトン PU50重量% +PVDF50重量%	EC/EMC/DMC (1:1:1)	なし		
実施例7 二次電池5	ポリカプロラクトン PU50重量% +PVDF50重量%	ポリカプロラクトンPU電解質膜	ポリカプロラクトン PU50重量% +PVDF50重量%	EC/EMC/DMC (1:1:1)	なし		
実施例8 二次電池6	ポリカプロラクトン PU5重量% +PVDF95重量%	PP/PE/PP	ポリカプロラクトン PU5重量% +PVDF95重量%	EC/EMC/DMC (1:1:1)	なし		
実施例9 二次電池7	ポリカプロラクトン PU5重量% +PVDF95重量%	ポリカプロラクトンPU電解質膜	ポリカプロラクトン PU5重量% +PVDF95重量%	EC/EMC/DMC (1:1:1)	なし		
比較例3 二次電池8	PEG6000-PU	PP/PE/PP	PEG6000-PU	EC/EMC/DMC (1:1:1)	あり		
実施例10 二次電池9	ポリカプロラクトン PU5重量% +PVDF95重量%	PP/PE/PP	ポリカプロラクトン PU5重量% +PVDF95重量%	EC/DEC/PC/VC (35:50:13:2)	なし	87.6	
実施例11 二次電池10	ポリカプロラクトン PU1重量% +PVDF99重量%	PP/PE/PP	ポリカプロラクトン PU1重量% +PVDF99重量%	EC/DEC/PC/VC (35:50:13:2)	なし	75.2	
実施例12 二次電池11	EO/PO-PU5重量% +PVDF95重量%	PP/PE/PP	EO/PO-PU5重量% +PVDF95重量%	EC/DEC/PC/VC (35:50:13:2)	なし	81.3	
比較例4 二次電池12	PVDF	PP/PE/PP	PVDF	EC/DEC/PC/VC (35:50:13:2)	なし	60.8	

低温特性(%) = -10°Cの放電容量 / 25°Cの放電容量 × 100

レート特性(%) = 1.0Cの放電容量 / 0.2Cの放電容量 × 100

【0178】

〔実施例13〕 電気二重層キャパシタ（1）

<分極性電極の作製>

活性炭（MSP15、関西熱化学（株）製）85重量部と、アセチレンブランク10重量部と、合成例1のポリウレタン樹脂溶液62.5重量部と、N-メチル-2-ピロリドン155重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の分極性電極用バインダー組成物を得た。この分極性電極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に、乾燥膜厚が $200\mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、 80°C で2時間乾燥し、分極性電極を作製した。

【0179】

得られた分極性電極を用いて、プロピレンカーボネートを1リットルに対し、支持塩として1モルのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを溶解した電解質溶液をセパレータ基材（ポリテトラフルオロエチレン）に含浸させてなるセパレータを一対の分極性電極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような実施例12のコイン型電気二重層キャパシタを作成した。

【0180】

この実施例13のコイン型電気二重層キャパシタについて充電時の上限電圧を 2.5V 、放電時の終止電圧を 0V に設定し、電流密度 1.5mA/cm^2 の定電流で50サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極のバインダー組成物の脱落及び活性炭層の集電体からの剥離は認められなかった。

【0181】

〔実施例14〕 電気二重層キャパシタ（2）

実施例13において、セパレータとして実施例1で作製したゲル電解質膜を用いた以外は実施例13と同様にして、図4に示したような実施例11のコイン型二次電池を作成した。

【0182】

この実施例14のコイン型電気二重層キャパシタについて充電時の上限電圧を

2. 5 V、放電時の終止電圧を0 Vに設定し、電流密度 1.5 mA/cm^2 の定電流で50サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極からのバインダー組成物の脱落及び活性炭層の集電体からの剥離は認められなかった。

【0183】

〔比較例5〕 電気二重層キャパシタ（3）

〈分極性電極の作製〉

活性炭（MSP15、関西熱化学（株）製）85重量部と、アセチレンブランク10重量部と、合成例2のポリウレタン樹脂溶液62.5重量部と、N-メチル-2-ピロリドン155重量部とを攪拌、混合し、ペースト状の分極性電極用バインダー組成物を得た。この分極性電極用バインダー組成物をアルミニウム箔上に、乾燥膜厚が $200 \mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、80°Cで2時間乾燥し、分極性電極を作製した。

【0184】

得られた分極性電極を用いて、プロピレンカーボネートを1リットルに対し、支持塩として1モルのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを溶解した電解質溶液をセパレータ基材（ポリテトラフルオロエチレン）に含浸させてなるセパレータを一対の分極性電極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような比較例4のコイン型電気二重層キャパシタを作成した。

【0185】

この比較例5のコイン型電気二重層キャパシタについて充電時の上限電圧を2.5 V、放電時の終止電圧を0 Vに設定し、電流密度 1.5 mA/cm^2 の定電流で50サイクルの充放電試験を行った結果、充放電試験終了後のコイン型電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極からバインダー組成物が脱落し、集電体から活性炭層が多量に剥離した。

【0186】

〔実施例15〕 電気二重層キャパシタ（3）

〈活性炭電極の作製〉

活性炭（MSP15、関西熱化学（株）製）90重量部と、アセチレンブラック5重量部と、合成例1で得られたポリウレタン樹脂溶液3.125重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液47.5重量部と、N-メチル-2-ピロリドン155重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の活性炭電極合剤を得た。この電極合剤をアルミ箔上に、乾燥膜厚100μmとなるようにドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥し、活性炭電極を作製した。

【0187】

<充放電試験>

得られた活性炭電極を用い、プロピレンカーボネート1リットルに対し、支持塩として1モルのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを溶解した電解質溶液をセパレータ基材（ポリテトラフルオロエチレン）に含浸させてなるセパレータを一対の分極性電極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような実施例15のコイン型電気二重層キャパシタを作成した。

【0188】

この実施例15のコイン型電気二重層キャパシタについて充電時の上限電圧を2.5V、放電時の終止電圧を0Vとし、電流密度1.5mA/cm²の定電流で、充放電試験を行った。ここで、放電は、25℃と-10℃でそれぞれ行った。その結果、-10℃放電時の25℃放電時に対するエネルギーの比（-10℃放電時のエネルギー/25℃放電時のエネルギー×100）は、80.2%となつた。

【0189】

〔比較例6〕 電気二重層キャパシタ（5）

<活性炭電極の作製>

活性炭（MSP15、関西熱化学（株）製）90重量部と、アセチレンブラック5重量部と、ポリフッ化ビニリデン10重量部をN-メチル-2-ピロリドン90重量部に溶解した溶液50重量部と、N-メチル-2-ピロリドン155重量部とを攪拌・混合し、ペースト状の活性炭電極合剤を得た。この電極合剤をア

ルミ箔上に、乾燥膜厚 $100\mu\text{m}$ となるようにドクターブレードにより塗布した後、 80°C で2時間乾燥し、活性炭電極を作製した。

【0190】

〈充放電試験〉

得られた活性炭電極を用い、プロピレンカーボネート1リットルに対し、支持塩として1モルのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを溶解した電解質溶液をセパレータ基材（ポリテトラフルオロエチレン）に含浸させてなるセパレータを一対の分極性電極間に介在させて、電解質溶液を充填することにより、図4に示したような比較例6のコイン型電気二重層キャパシタを作成した。

【0191】

この比較例6のコイン型電気二重層キャパシタについて充電時の上限電圧を 2.5V 、放電時の終止電圧を 0V とし、電流密度 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の定電流で、充放電試験を行った。ここで、放電は、 25°C と -10°C でそれぞれ行った。その結果、 -10°C 放電時の 25°C 放電時に対するエネルギー比（ -10°C 放電時のエネルギー／ 25°C 放電時のエネルギー $\times 100$ ）は、 71.4% となった。表3に上記電気二重層キャパシタの構成・特性をまとめて示す。

【0192】

【表3】

	正極バインダー	セパレータ	負極バインダー	電解液	バインダー組成物の脱落及び電極の剥離	低温特性(%)
実施例13 電気二重層 キャパシタ1	ポリカプロラクトン PU	PTFE	ポリカプロラクトン PU	PC	なし	
実施例14 電気二重層 キャパシタ2	ポリカプロラクトン PU	ポリカプロラクトン PU電解質膜	ポリカプロラクトン PU	PC	なし	
実施例15 電気二重層 キャパシタ3	ポリカプロラクトン PU5重量% +PVDF95重量%	PTFE	ポリカプロラクトン PU5重量% +PVDF95重量%	PC	なし	80.2
比較例5 電気二重層 キャパシタ4	PEG6000-PU	PTFE	PEG6000-PU	PC	あり	
比較例6 電気二重層 キャパシタ5	PVDF	PTFE	PVDF	PC	なし	71.4

低温特性(%) = (-10°C放電時のエネルギー / 25°C放電時のエネルギー) × 100

【0193】

【発明の効果】

本発明によれば、活物質又は活性炭等との結着性が高いので、バインダー使用量を低減することができ、電解質溶液に膨潤時に高いイオン導電性を有し、非水電解質電池及び電気二重層キャパシタの内部抵抗を下げる共に、集電体面との密着性が高く、十分な可撓性を有する活物質（活性炭）層を形成することができる電極用バインダー組成物が得られる。

【0194】

また、本発明によれば、常温及び低温下でのイオン導電性が高く、電池の内部抵抗を下げることができると共に、熱安定性が高く、成形性に優れ、加熱処理を施す時に高温で処理することができ、セパレータとして好適なイオン導電性組成物が得られる。

【0195】

従って、上記電極用バインダー組成物及び／又はイオン導電性組成物を用いる

ことにより、組み立て工程及び繰り返し充放電時に、電極からのバインダー組成物の脱落、活物質（活性炭）層の集電体からの剥離、ひび割れが生じることがなく、優れた放電負荷特性を有する高性能な非水電解質電池及び電気二重層キャパシタが得られるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

積層型の非水電解質電池又は電気二重層キャパシタの斜視図である。

【図2】

折り畳み型の非水電解質電池又は電気二重層キャパシタの斜視図である。

【図3】

巻回型の非水電解質電池又は電気二重層キャパシタの斜視図である。

【図4】

実施例及び比較例で作製したコイン型非水電解質電池又は電気二重層キャパシタの断面図である。

【図5】

実施例5の二次電池の放電負荷特性の結果を示したグラフである。

【図6】

実施例5の二次電池の低温特性の結果を示したグラフである。

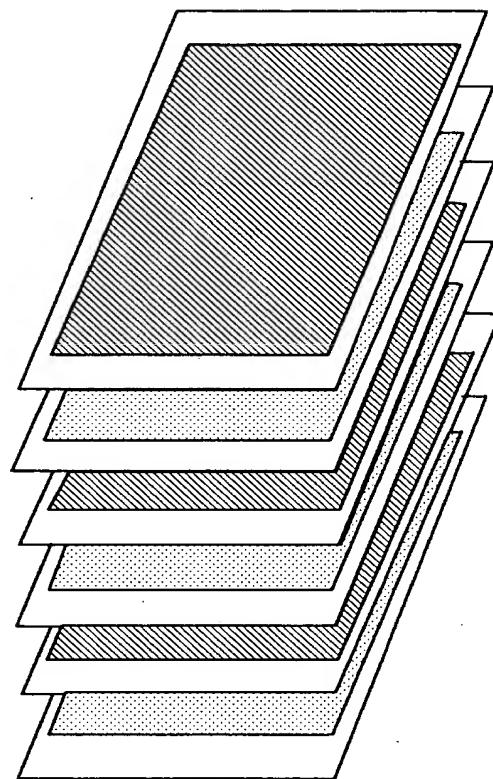
【符号の説明】

- 1 ケース
- 2, 5 電極
- 3 ガスケット
- 4 セパレータ
- 6 上蓋

特2001-252268

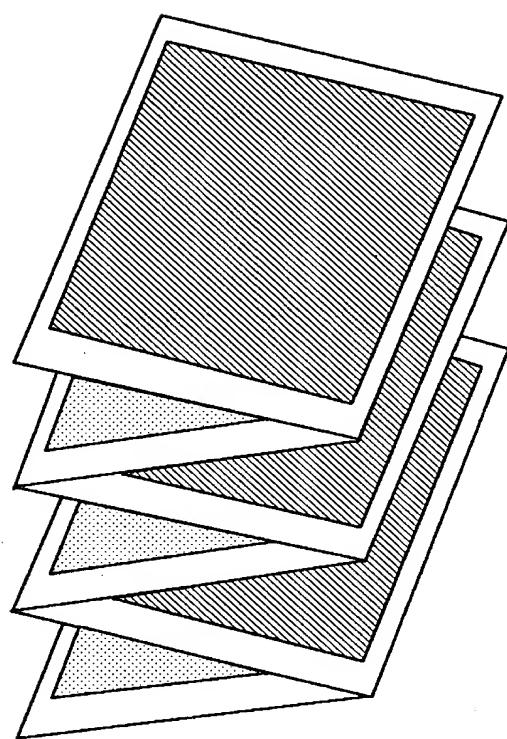
【書類名】 図面

【図1】

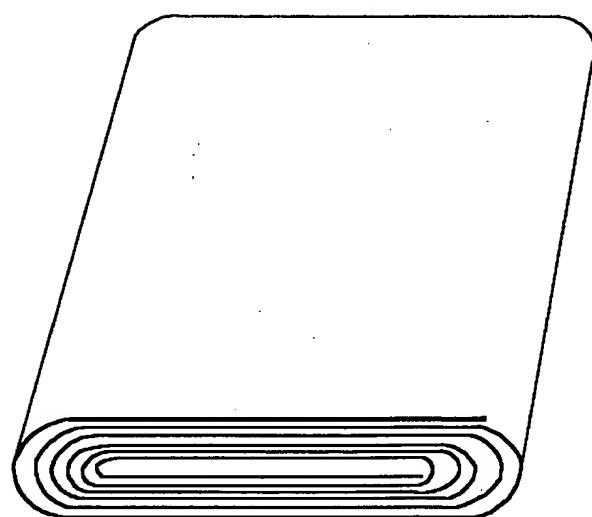


特2001-252268

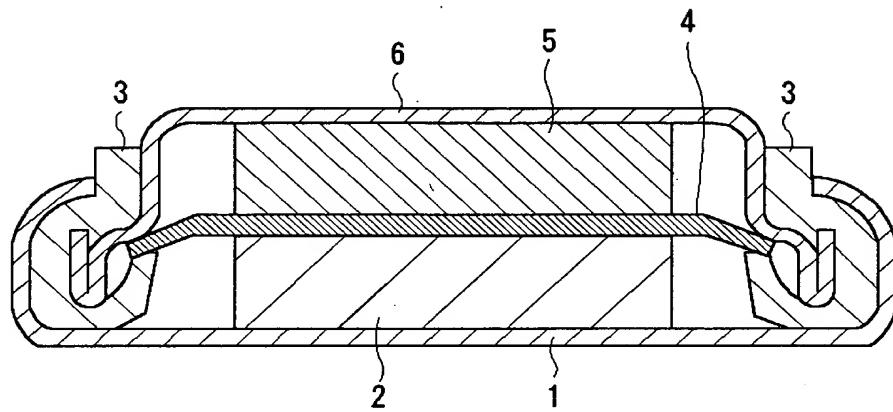
【図2】



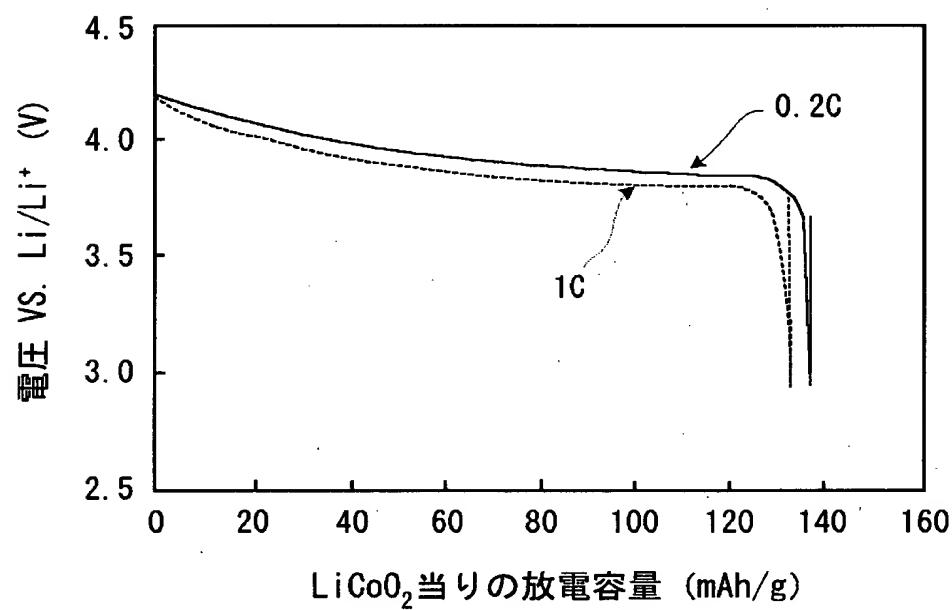
【図3】



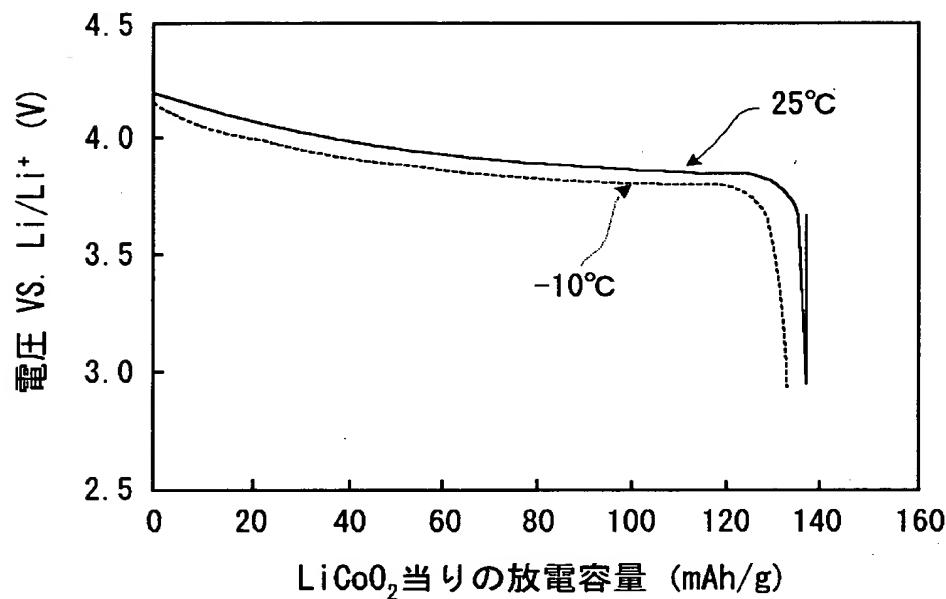
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 イオン導電性塩と、このイオン導電性塩を溶解可能な溶媒とを含む電解質溶液と、膨潤率が150～800重量%の範囲である熱可塑性樹脂とを含むことを特徴とするイオン導電性組成物、ゲル電解質、及び非水電解質電池並びに電気二重層キャパシタ。

【効果】 本発明によれば、適正な膨潤率と高いイオン導電性を有するイオン導電性組成物、セパレータとして好適なゲル電解質、及び活物質との結着性、集電体との密着性に優れた電極用バインダー組成物を用いて組み立てた高性能な非水電解質電池並びに電気二重層キャパシタが得られる。

【選択図】 なし

特2001-252268

出願人履歴情報

識別番号 [000004374]

1. 変更年月日 1993年 3月30日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

氏 名 日清紡績株式会社